核振動と電子状態との相互作用に就いて

鳴海, 元; 高野, 義郎

氷室に放置して benzoyl-D-phenylalanine (融點 141°, 比旋度 −17.1°) が得られた. 之を20%鹽酸にて12時間水解した後, 前と同樣の操作を施して82%の D-phenylalanine (比旋度 +34.6°) の結晶を得た.

文　　献

1) Bergmann, M., and Fraenkel-Conrat,H., J. Biol. Chem., **119**, 707 (1937).

(昭和24年2月28日受理)

核振動と電子狀態との相互作用に就いて

On the Interaction between Nuclear-Vibrational and Electronic States

鳴海　元・高野義郎

Hajime Narumi and Yoshirō Takano

分子系の量子化に際して, 通常核運動と電子運動とを分離して取扱うことが一定の條件のもとで可能であることは既に周知の所であるが,[1] 電子狀態間の距離が核振動のポテンシヤルエネルギ1と同じ程度である限りに於ては兩者の相互作用を最早無視することは許されない.[2] 斯る事實に注目し, 線型分子の電子狀態が縮退している場合に, これが核の變形基準振動と結合することによつて, 準位の分離が期待される結果を明らかにすることがこの研究の主題である.

Δ項に對する分離が r^4 に比例する事實から, 固有値Eに屬する變形振動の固有函數 $\psi^{I}(r,\varphi)$, $\psi^{II}(r,\varphi)$の滿たす Schrödinger 方程式は, ψ^{I}, ψ^{II} を二元ベクトルΨの成分と解して, 次の如く求められる.

Δ-項に對する分離が r^4 に比例する事實から, 固有値 E に屬する變形振動の固有函數 $\psi^{I}(r,\varphi)$, $\psi^{II}(r.\varphi)$ の滿たす Schrödinger 方程式は, ψ^{I}, ψ^{II} を二元ベクトル Ψ の成分と解して, 次の如く求められる.

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r^2}\left(\frac{\partial}{\partial\varphi}-O\right)^2\right]\Psi(r,\varphi)+\kappa^2[E-\alpha^2 r^2+\delta Q r^4]\Psi(r,\varphi)=0 \quad (1)$$

$$O=\begin{pmatrix}0 & 1\\ -1 & 0\end{pmatrix},\ Q=\begin{pmatrix}-1 & 0\\ 0 & 1\end{pmatrix},\ \kappa^2=\frac{8\pi^2\overline{M}}{h^2}\quad (\overline{M}\text{は核の還元質量})$$

(1)に於ける攝動項 $\delta Q r^4$ を無視すれば, 第零次近似として次の解が得られる.

$$\overset{(0)}{\Psi}_{1Vm}\begin{cases}\overset{(0)}{\psi}{}^{I}_{1Vm}=\dfrac{1}{\sqrt{4\pi}}e^{i(m+2)\varphi}R_{V|m|}(r),\\ \overset{(0)}{\psi}{}^{II}_{1Vm}=\dfrac{1}{\sqrt{4\pi}}i\,e^{i(m+2)\varphi}R_{V|m|}(r);\end{cases}\qquad \overset{(0)}{\Psi}_{2Vm}\begin{cases}\overset{(0)}{\psi}{}^{I}_{2Vm}=\dfrac{1}{\sqrt{4\pi}}e^{i(m-2)\varphi}R_{V|m|}(r).\\ \overset{(0)}{\psi}{}^{II}_{2Vm}=\dfrac{-1}{\sqrt{4\pi}}i\,e^{i(m-2)\varphi}R_{V|m|}(r).\end{cases}\quad (2)$$

は Laguerre 陪函數で, $L_{\mu}^{|m|}(\rho)$ (但し$\mu=\frac{V+|m|}{2}$) を含む動徑函數$R_{V|m|}(r)$は

$$R_{\mu|m|}(r)=R_{\mu|m|}(\rho)=N_{\mu|m|}\exp(-\rho/2)\rho^{\frac{|m|}{2}}L_{\mu}^{|m|}(\rho),\ \rho=\kappa\alpha r^2,\quad (20)$$

$V=2n+|m|,\ V=0,\ 1,\ 2,\cdots\cdots,\ |m|=V,\ V\text{-}2,\ V\text{-}4\cdots,\ 0,$ 或いは $1,$

$$N_{\mu|m|}=2^{1/2}\left\{\left(\frac{V-|m|}{2}\right)!\right\}^{1/2}\left\{\left(\frac{V+|m|}{2}\right)!\right\}^{-3/2}$$

茲に m は核角運動量の量子數, V は全振動量子数である. 又固有値は

$$\overset{(0)}{E}_V=h\nu(V+1),\quad h\nu=2a/\kappa \tag{4}$$

(2)の指數に現われた因子 $m+2$, $m-2$ に對して M と置けば. M は核と電子との全角運動量の量子數となる.

函數(2)に依り結合項 $-\delta Qr^4$ に關する攝動エネルギー行列 P を作れば.

$$\left.\begin{aligned}
&P^{1\,1}_{\substack{V\,V'\\ mm'}}=0,\qquad P^{2\,2}_{\substack{V\,V'\\ mm'}}=0,\\
&P^{1\,2}_{\substack{V\,V'\\ mm'}}=\frac{1}{2}\varepsilon h\nu\int_0^\infty\rho^2R_{\mu|m|}(\rho)R_{\mu'|m'|}(\rho)\,d\rho/2,\quad m'=m+4\\
&P^{1\,2}_{\substack{V\,V'\\ mm'}}=\frac{1}{2}\varepsilon h\nu\int_0^\infty\rho^2R_{\mu|m|}(\rho)R_{\mu'|m'|}(\rho)\,d\rho/2,\quad m'=m-4\\
&\qquad\qquad\varepsilon=\delta/a^2
\end{aligned}\right\} \tag{5}$$

共際零にならないのは $M=M'$ の場合だけである. 即ち(5)は全角運動量等しく, 核角運動量が4だけ違つている狀態のみ攝動を受けることを意味する. 攝動行列が全角運動量に依り既約成分に分解されるという事實から, 我々は攝動計算を $M=0,\ \pm1,\ \pm2,\cdots\cdots$ の各値に對して別々に取扱うことができる. (5)の計算に際して V に對する選擇則は $V'=V,\ V\pm2,\ V\pm4$ となり結局零と異る行列要素は次の如くなる. (値は省略)[3]

$$P^{1\,2}_{\substack{V\,V\\ MM}},\ P^{2\,1}_{\substack{V\,V\\ MM}},\ P^{1\,2}_{\substack{V\,V-2\\ MM}},\ P^{2\,1}_{\substack{V\,V-2\\ MM}},\ P^{1\,2}_{\substack{V\,V+2\\ MM}},\ P^{2\,1}_{\substack{V\,V+2\\ MM}},\ P^{1\,2}_{\substack{V\,V-4\\ MM}},\ P^{2\,1}_{\substack{V\,V-4\\ MM}},\ P^{1\,2}_{\substack{V\,V+4\\ MM}},\ P^{2\,1}_{\substack{V\,V+4\\ MM}} \tag{6}$$

全角運動量の各値に對する攝動エネルギー行列 P_M は Hermite であり, ウニテール行列 S に依り主軸變換される. $M\geqq2$ に就ては

$$S^{-1}P_MS=\left\{\begin{array}{cc:cc}
0 & 0 & -\frac{2}{\sqrt{1}}P^{\;1\;\;\;\;2}_{\substack{M-2\;M+3\\ M\;\;\;M}} & \frac{1}{\sqrt{2}}P^{\;1\;\;\;\;2}_{\substack{M-2\;M+2\\ M\;\;\;M}}\\
0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}}P^{1\;\;\;2}_{\substack{M\;M+2\\ M\;\;M}} & \frac{1}{\sqrt{2}}P^{1\;\;\;2}_{\substack{M\;M+2\\ M\;\;M}}\\ \hdashline
-\frac{1}{\sqrt{2}}P^{\;2\;\;\;\;1}_{\substack{M-2\;M-2\\ M\;\;\;M}} & -\frac{1}{\sqrt{2}}P^{\;2\;\;\;1}_{\substack{M+2\;M\\ M\;\;\;M}} & -P^{\;1\;\;\;\;2}_{\substack{M+2\;M+2\\ M\;\;\;M}} & 0\\
\frac{1}{\sqrt{2}}P^{\;2\;\;\;\;1}_{\substack{M+2\;M-2\\ M\;\;\;M}} & \frac{1}{\sqrt{2}}P^{\;2\;\;\;1}_{\substack{M+2\;M\\ M\;\;\;M}} & 0 & P^{\;2\;\;\;\;1}_{\substack{M+2\;M+2\\ M\;\;\;M}}\\ \hdashline
0 & -\frac{1}{\sqrt{2}}P^{\;2\;\;\;1}_{\substack{M+4\;M\\ M\;\;\;M}} & \frac{1}{2}\left(-P^{12}-P^{21}\right)_{\substack{M+4\;M+2\\ M\;\;\;M}} & \frac{1}{2}\left(P^{12}-P^{21}\right)_{\substack{M+4\;M+2\\ M\;\;\;M}}\\
0 & \frac{1}{\sqrt{2}}P^{\;2\;\;\;1}_{\substack{M+4\;M\\ M\;\;\;M}} & \frac{1}{2}\left(-P^{12}+P^{21}\right)_{\substack{M+4\;M+2\\ M\;\;\;M}} & \frac{1}{2}\left(P^{12}+R^{21}\right)_{\substack{M+4\;M+2\\ M\;\;\;M}}\\ \hdashline
 & & \frac{1}{2}\left(-P^{12}-P^{21}\right)_{\substack{M+6\;M+2\\ M\;\;\;M}} & \frac{1}{2}\left(P^{12}-P^{21}\right)_{\substack{M+6\;M+2\\ M\;\;\;M}}\\
 & & \frac{1}{2}\left(-P^{12}+P^{21}\right)_{\substack{M+6\;M+2\\ M\;\;\;M}} & \frac{1}{2}\left(P^{12}+P^{21}\right)_{\substack{M+6\;M+2\\ M\;\;\;M}}
\end{array}\right.$$

$$
\left.\begin{array}{cc:cc}
0 & 0 & & \\
-\frac{1}{\sqrt{2}}P\,{}^{1}_{\substack{M\\M}}\,{}^{2}_{\substack{M+4\\M}} & \frac{1}{\sqrt{2}}P\,{}^{1}_{\substack{M\\M}}\,{}^{2}_{\substack{M+4\\M}} & & \\
\hdashline
\frac{1}{2}\left(-P^{12}-P^{21}\right)_{\substack{M+2\\M}\,\substack{M+4\\M}} & \frac{1}{2}\left(P^{12}-P^{21}\right)_{\substack{M+2\\M}\,\substack{M+4\\M}} & \frac{1}{2}\left(-P^{12}-P^{21}\right)_{\substack{M+2\\M}\,\substack{M+6\\M}} & \frac{1}{2}\left(P^{12}-P^{21}\right)_{\substack{M+2\\M}\,\substack{M+6\\M}} \\
\frac{1}{2}\left(-P^{12}+P^{21}\right)_{\substack{M+2\\M}\,\substack{M+4\\M}} & \frac{1}{2}\left(P^{12}+P^{21}\right)_{\substack{M+2\\M}\,\substack{M+4\\M}} & \frac{1}{2}\left(-P^{12}+P^{21}\right)_{\substack{M+2\\M}\,\substack{M+6\\M}} & \frac{1}{2}\left(P^{12}+P^{21}\right)_{\substack{M+2\\M}\,\substack{M+6\\M}} \\
\hdashline
-P\,{}^{1}_{\substack{M+4\\M}}\,{}^{2}_{\substack{M+4\\M}} & 0 & \frac{1}{2}\left(-P^{12}-P^{21}\right)_{\substack{M+4\\M}\,\substack{M+6\\M}} & \frac{1}{2}\left(P^{12}-P^{21}\right)_{\substack{M+4\\M}\,\substack{M+6\\M}} \\
0 & P\,{}^{2}_{\substack{M+4\\M}}\,{}^{1}_{\substack{M+4\\M}} & \frac{1}{2}\left(-P^{12}+P^{21}\right)_{\substack{M+4\\M}\,\substack{M+6\\M}} & \frac{1}{2}\left(P^{12}+P^{21}\right)_{\substack{M+4\\M}\,\substack{M+6\\M}} \\
\hdashline
\frac{1}{2}\left(-P^{12}-P^{21}\right)_{\substack{M+6\\M}\,\substack{M+4\\M}} & \frac{1}{2}\left(P^{12}-P^{21}\right)_{\substack{M+6\\M}\,\substack{M+4\\M}} & -P\,{}^{1}_{\substack{M+6\\M}}\,{}^{2}_{\substack{M+6\\M}} & 0 \\
\frac{1}{2}\left(-P^{12}+P^{21}\right)_{\substack{M+6\\M}\,\substack{M+4\\M}} & \frac{1}{2}\left(P^{12}+P^{21}\right)_{\substack{M+6\\M}\,\substack{M+4\\M}} & 0 & P\,{}^{2}_{\substack{M+6\\M}}\,{}^{1}_{\substack{M+6\\M}}
\end{array}\right) \qquad (7)
$$

$M=0,\ \pm 1,\ -M\leqq -2$ に關しても同樣である.

(7)に(6)の値を考慮し，2つの一次分離エネルギーの補正を $\overset{(1)}{E}{}^{-}$, $\overset{(1)}{E}{}^{+}$ とすれば

$$\overset{(1)}{E}{}^{(\pm)}_{M+2n-2,\,\pm M}=(\pm)\,P\,{}^{1}_{\substack{M+2n-2\\ \pm M}}\,{}^{2}_{\substack{M+2n-2\\ \pm M}}=(\pm)3\varepsilon h\nu[(n-1)n(M+n-1)(M+n)]^{1/2} \qquad (8)$$

$n=0,1$ に對して一般に一次の擾動は零となる．一次の擾動はエネルギー項の E^{-}, E^{+} えの分離を惹起すが，二次の擾動は二つの場合に同值，同符號を持つ.

$$
\begin{aligned}
\overset{(2)}{E}{}^{(\pm)}_{M+2n-2,\,\pm M}=&\frac{1}{4(\overset{(0)}{E}_{M+2n-2}-\overset{(0)}{E}_{M+2n-4})}\left[\left(P^{12}+P^{21}\right)^{2}_{\substack{M+2n-4\\ \pm M},\,\substack{M+2n-2\\ \pm M}}+\left(P^{12}-P^{21}\right)^{2}_{\substack{M+2n-4\\ \pm M},\,\substack{M+2n-2\\ \pm M}}\right]\\
&+\frac{1}{4(\overset{(0)}{E}_{M+2n-2}-\overset{(0)}{E}_{M+2n})}\left[\left(P^{12}+P^{21}\right)^{2}_{\substack{M+2n-2\\ \pm M},\,\substack{M+2n\\ \pm M}}+\left(P^{12}-P^{21}\right)^{2}_{\substack{M+2n-2\\ \pm M},\,\substack{M+2n\\ \pm M}}\right]\\
&+\frac{1}{4(\overset{(0)}{E}_{M+2n-2}-\overset{(0)}{E}_{M+2n-6})}\left[\left(P^{12}+P^{21}\right)^{2}_{\substack{M+2n-6\\ \pm M},\,\substack{M+2n-2\\ \pm M}}+\left(P^{12}-P^{21}\right)^{2}_{\substack{M+2n-6\\ \pm M},\,\substack{M+2n-2\\ \pm M}}\right]\\
&+\frac{1}{4(\overset{(0)}{E}_{M+2n-2}-\overset{(0)}{E}_{M+2n+2})}\left[\left(P^{12}+P^{21}\right)^{2}_{\substack{M+2n-2\\ \pm M},\,\substack{M+2n+2\\ \pm M}}+\left(P^{12}-P^{21}\right)^{2}_{\substack{M+2n-2\\ \pm M},\,\substack{M+2n+2\\ \pm M}}\right]\\
=&-\varepsilon h\nu(M+2n-2)(M+2n-1)(M+2n)\\
&-\frac{\varepsilon^{2}h\nu}{8}(M+2n-1)(2M^{2}+2Mn-M+2n^{2}-2n) \qquad (9)
\end{aligned}
$$

$n=0,\ 1$ なる特殊の場合には次の如くなる.

$$
\begin{aligned}
\overset{(2)}{E}{}^{(\pm)}_{M,\,\pm M}&=\frac{1}{(\overset{(0)}{E}_{M}-\overset{(0)}{E}_{M+2})}\left(P^{12}\right)^{2}_{\substack{M\\ \pm M}\,\substack{M+2\\ \pm M}}+\frac{1}{(\overset{(0)}{E}_{M}-\overset{(0)}{E}_{M+4})}\left(P^{12}\right)^{2}_{\substack{M\\ \pm M}\,\substack{M+4\\ \pm M}}\\
&=-2\varepsilon^{2}h\nu M(M+1)(M+2)-\frac{1}{16}\varepsilon^{2}h\nu M(M+1)(M+2)(M+3) \qquad (10)
\end{aligned}
$$

$$\overset{(2)}{E}{}^{\binom{+}{-}}_{M-2,\,\pm M}=\frac{1}{(\overset{(0)}{E}_{M-2}-\overset{(0)}{E}_{M+2})}\left(P^{12}\right)^{2}_{\substack{M-2\\ \pm M}\,\substack{M+2\\ \pm M}}=-\frac{1}{16}\varepsilon^{2}h\nu(M-1)M(M+1)(M+2) \qquad (11)$$

從つて求むるエネルギー値は一般に(4), (8), (9)の和として表わされ，*Π-Δ Δ-Φ* 遷移に關

する核振動構造が吾々の理論から分析される．其際 ε の適當な値が定められるだろう．

文献

1) M. Born und J.R. Oppenheimer: Ann. d. Phys. **84** (1927), 457
2) R. Renner: Zeits. f. Phys. **92** (1934) 172.
3) W. H. Shaffer: Rev. Mod. Phys. **16** (1944) 245.

(昭和24年2月28日受理)

スピン函數の變換性に就て (I)

On the Transformation Properties of Spin Functions. I

鳴海元

Hajime Narumi

量子力學に於て幾つかの同種粒子を含む系の狀態(準位)を決定するためには，それら粒子の置換縮退，並びにその粒子に固有な統計的性質に關連して，この同種粒子系のスピン函數を求めておく事が本質的に要求される．(この場合スピンの相互作用は省略する)．スピンが½の場合には既に多電子問題に於て，主として Slater, Dirac, Van Vleck, Serber, 並びに山内氏等によつて定式化されていることは周知の如くである．[1]

吾々の問題はスピンが任意の整數又は半奇數の場合に，その同種粒子系のスピン函數の變換性を決定することである．そのためには，スピン函數を基底とする廻轉群並びに對稱置換群の表現を同時に簡約すると云う方法を探つた．[2]

今スピンが s なる粒子のスピン空間に於ける廻轉群の表現を ϑ_s とし，この粒子の f 箇の集合に注目すれば，この系の獨立なスピン函數として，

$$U_\lambda^{(1)} U_\mu^{(2)} \cdots\cdots U_\nu^{(f)}, \text{ 但し } \lambda, \mu, \cdots\cdots, \nu = s, s-1, \cdots\cdots, -s \quad (1)$$

なる $(2s+1)^f$ 箇の基底が $(2s+1)^f$ 次元ベクトル空間 R を作り，この空間の廻轉，及び同種粒子の總ての置換によつて，一次變換を受ける．かくしてRに於て廻轉群及び對稱群の表現が同時に得られる．前者を $[\vartheta_s]_f$ (Kronecker の f 乘積)，後者を π_f で表わす．スピン函數に對する演算子としては，兩群は可換であるから，R に於ける兩表現は同時に簡約することが可能である(定理)[3]．この事實は基底ベクトルに關して次の形の矩形の組に分割し得ることを意味する：

$$\begin{matrix} V_{11}, \cdots\cdots, & V_{1n} \\ \vdots & \vdots \\ V_{k1}, \cdots\cdots, & V_{kn} \end{matrix} \; ; \quad \begin{matrix} V'_{11}, \cdots\cdots, & V'_{1n'} \\ \vdots & \vdots \\ V'_{k'1}, \cdots\cdots, & V'_{k'n'} \end{matrix} \; ; \cdots\cdots \quad (2)$$

スピンが½の場合にはこの各行及び各列に屬する基底の組は夫々の群の一つの既約表現に屬する．併しスピンが任意の場合には必ずしも其關係は成立たない．即ち廻轉群の積表現の簡約；